31

Cloruro di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0.1296 di Mn e gr. 0.1664 di Cl.

1ª prova, 63 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1786 di Mn_3O_4 = 0,1232 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0064
» 0,6380 » ClAg = 0,1582 » Cl; » Cl » 0.0082.

2ª prova, 46 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1824 di Mn_3O_4 = 0,1256 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0040
» 0,6480 » ClAg = 0,1608 » Cl; » Cl » 0,0056.

Bromuro di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0,0938 di Mn e gr. 0,2724 di Br.

1ª prova, 59 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1310 di Mn_3O_4 = 0,0904 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0034
» 0,6140 » BrAg = 0,2625 » Br; » Br » 0,0099.

2ª prova, 76 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1250 di Mn_3O_4 = 0,0862 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0076
» 0,5866 » BrAg = 0,2508 » Br; » Br » 0,00216.

Nitrato di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0,0998 di Mn e gr. 2278 di NO_3.

1ª prova, 60 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1348 di Mn_3O_4 = 0,0930 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0068
» 1,0588 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2138 di NO_3; assorbito NO_3 gr. 0,0140.

2ª prova, 38 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1404 di Mn_3O_4 = 0.0968 di Mn; assorbito Mn 0,0030
» 1,0954 » $C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$ = 0,2212 di NO_3; assorbito NO_3 gr. 0.0066.

Solfato di manganese.

Le soluzioni contenevano gr. 0,0876 di Mn e gr. 0,3074 di SO_4.

1ª prova, 68 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1120 di Mn_3O_4 = 0,0812 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0064
» 0,6838 » $BaSO_4$ = 0,2818 » SO_4; » SO_4 » 0,0256.

2ª prova, 61 radici. Nella soluzione ho trovato:

gr. 0,1184 di Mn_3O_4 = 0,0816 di Mn; assorbito Mn gr. 0,0060
» 0,6902 » $BaSO_4$ = 0 2844 » SO_4; » SO_4 » 0,0230.

1914, XXIII, 1

Riassumendo anche per il giacinto i risultati, avremo la seguente media, riferita poi a 100 radici:

Cloruro di manganese.

Per 54 radici = assorb. gr. 0.0052 di Mn = per 100 radici gr. 0,0096 di Mn
" = " 0,0069 " Cl = " 0,0127 " Cl

Bromuro di manganese.

Per 68 radici = assorb. gr. 0,0055 di Mn = per 100 radici gr. 0,0080 di Mn
" = " 0,0158 " Br = " 0,0232 " Br

Solfato di manganese.

Per 65 radici = assorb. gr. 0,0062 di Mn = per 100 radici gr. 0,0095 di Mn
" = " 0.0243 " SO_4 = " 0,0373 " SO_4

Nitrato di manganese.

Per 49 radici = assorb. gr. 0.0049 di Mn = per 100 radici gr. 0,0100 di Mn
" = " 0,0103 " SO_4 = " 0,0210 " SO_4

Da questi brevi cenni quantitativi risulta che l'anione ed il catione vengono assunti nelle proporzioni medesime in cui trovansi nelle soluzioni; e che l'anione emigra prevalentemente nel germoglio, mentre che il catione si localizza specialmente nelle radici.

31

Fisiologia. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue. I. Metodo per dosare piccole quantità di acido carbonico* [1]. Nota dei dottori G. Quagliariello ed E. D'Agostino, presentata dal Corrisp. Filippo Bottazzi.

Per consiglio del prof. Bottazzi abbiamo intrapreso una serie di ricerche sullo stato dell'acido carbonico nel sangue, argomento tuttora poco chiaro, a cui i moderni concetti degli equilibrî chimici potrebbero essere applicati con successo. Esporremo nelle Note successive la via da noi seguìta per lo studio di tale questione: nella presente Nota viene esposto il metodo che ci è servito per il dosamento dell'acido carbonico.

Esistono moltissimi metodi per determinare l'acido carbonico di una soluzione; ma a noi interessava prescegliere quello che meglio si adattasse al dosamento di quantità piccolissime. Escludendo perciò senz'altro i metodi per pesata, abbiamo prescelto il metodo della titolazione ideato da Winkler, e raccomandato dal Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. *13*, 127, an. 1897), secondo il quale dà risultati « assolutamente esatti ». Per l'estrazione del-

[1] Ricerche fatte nell'Istituto fisiologico della R. Università di Napoli.

l'acido carbonico dalle soluzioni ci siamo serviti del metodo ideato da Vesterberg (Zeitsch. f. physik. Chem. *70*, 551, an. 1910), che abbiamo sostanzialmente modificato, come appresso esporremo.

Il principio su cui si basa il metodo di Winkler è il seguente: l'acido carbonico viene raccolto in un eccesso di alcali; il carbonato che si forma viene precipitato sotto forma di carbonato di bario mediante aggiunta di cloruro di bario in eccesso, e l'alcali eccedente, non combinato con acido carbonico, si titola con acido cloridrico; fino a che vi è dell'alcali libero, il precipitato di carbonato di bario, reso del tutto insolubile dal cloruro di bario, che ha con esso un ione a comune, non viene affatto attaccato dall'acido stesso. L'alcali più opportuno è indubbiamente la barite, sia perchè in tal caso la quantità di cloruro di bario richiesta è minore, avendo questo sale il solo scopo di deprimere la solubilità del carbonato, sia perchè ci si può perfettamente assicurare che l'alcali è perfettamente libero da acido carbonico.

Il metodo di estrazione del Vesterberg consiste nel far bollire ad un decimo o ad un ventesimo di atmosfera, in presenza di un acido minerale, la sostanza o la soluzione contenente l'acido carbonico, raccogliendo l'acido carbonico, che si sviluppa, in una bottiglia contenente una quantità nota di barite e di cloruro di bario, e titolando in secondo tempo la barite eccedente nella bottiglia stessa.

Al metodo di Winkler è stato però mossa dal Sörensen e Andersen (Zeitschr. f. analyt. Ch., *47*, 279, an. 1908) una grave obbiezione Secondo questi autori, precipitando, a temperatura ordinaria, dei carbonati alcalini con $BaCl_2$, il precipitato è costituito in parte di carbonato normale $BaCO_3$, e in parte di carbonato acido $BaH_2(CO_3)_2$; se la precipitazione è fatta a caldo, il precipitato è invece costituito di $BaCO_3$, purchè per altro non vi sia alcali libero, nel qual caso il precipitato è costituito, in parte più o meno notevole, a seconda della maggiore o minore quantità dell'alcali libero, di carbonato basico $Ba(OH)_2\ BaCO_3$.

Preoccupati da tale obbiezione, abbiamo voluto studiare separatamente l'influenza della precipitazione a caldo ed a freddo, e l'influenza degli eccessi notevoli di alcali.

Per lo studio della prima questione ci siamo serviti del dispositivo originale del Vesterberg, estraendo l'acido carbonico da quantità determinate (5 cmc.) di una soluzione 0,1167 di Na_2CO_3, e raccogliendo l'acido carbonico in una soluzione costituita da 35 cmc. di $Ba(OH)_2$ 0,0193 n. + 50 cmc. di $BaCl_2$ al 10 % + circa 65 cmc. di H_2O priva di CO_2. Il recipiente contenente tale miscela, in alcuni casi, venne riscaldato; in altri, no. Il risultato dell'analisi fu, in ogni caso, corretto, con un errore medio di circa 1 %. Per lo studio della seconda questione, si è aumentata successivamente, in quattro estrazioni, la quantità della barite, estraendo ogni volta 5 cmc. della soluzione 0,1167 n. di Na_2CO_3, e usando del pari il dispositivo, non ancora modificato, del Vesterberg. Per tutte le prove furono aggiunti all'atto del dosamento 50 cmc. di $BaCl_2$ 10 %, tranne per l'ultima, in cui il $BaCl_2$ fu introdotto nella bottiglia insieme con la barite prima della estrazione. I risultati ottenuti furono i seguenti:

Soluz. 0,0485 n. $Ba(OH)_2$	HCl $^n/_{40}$ occorsi per titolare l'eccesso di $Ba(OH)_2$	$^1/_2$ mol CO_2 estratte	$^1/_2$ mol CO_2 in 5 cc sol. Na_2CO_3
15	5,4	$0,0_3575$	$0,0_3584$
31	37,4	$0,0_3569$	"
45	63,8	$0,0_3587$	"
45	64,1	0.0_3580	"

Queste prove mostrano dunque che anche notevoli eccessi di barite non producono la precipitazione del sale basico. (Dimostrano, pure, che è indifferente l'aggiunta preventiva, o meno, del cloruro di bario).

Eliminati i dubbî sôrti per le obbiezioni di Sörensen e Andersen, ci siamo preoccupati dell'errore, non trascurabile a giudicare dalle misure surriferite, che dà il metodo di Vesterberg applicato alla determinazione di piccole quantità di CO_2. Gli errori dipendono essenzialmente dal fatto che il riempimento della bottiglia con $Ba(OH)_2$ e con $BaCl_2$, come pure la titolazione finale con HCl, avviene all'aria libera, che è sempre più o meno ricca di CO_2. Le nostre modificazioni, in conseguenza, sono state appunto queste: tanto il riempimento della bottiglia, quanto la titolazione finale, avvengono fuori del contatto dell'aria libera. Un altro miglioramento apportato è stato quello di evacuare i recipienti a $^1/_{50}$ invece che a $^1/_{20}$ di atmosfera; con ciò, non solo abbiamo raggiunto una maggiore attenuazione delle impurità eventualmente contenute nei nostri recipienti, e si è avuto un più perfetto lavaggio terminale dell'acido carbonico rimasto nel pallone di estrazione: ma ci è stato anche possibile di estrarre soluzioni di sostanze organiche (ad es. siero-albumina) riscaldando appena a 40° C., evitando in tal modo una eventuale scissione o coagulazione per calore.

Ed ora esponiamo senz'altro il metodo di Vesterberg, così come è stato da noi modificato.

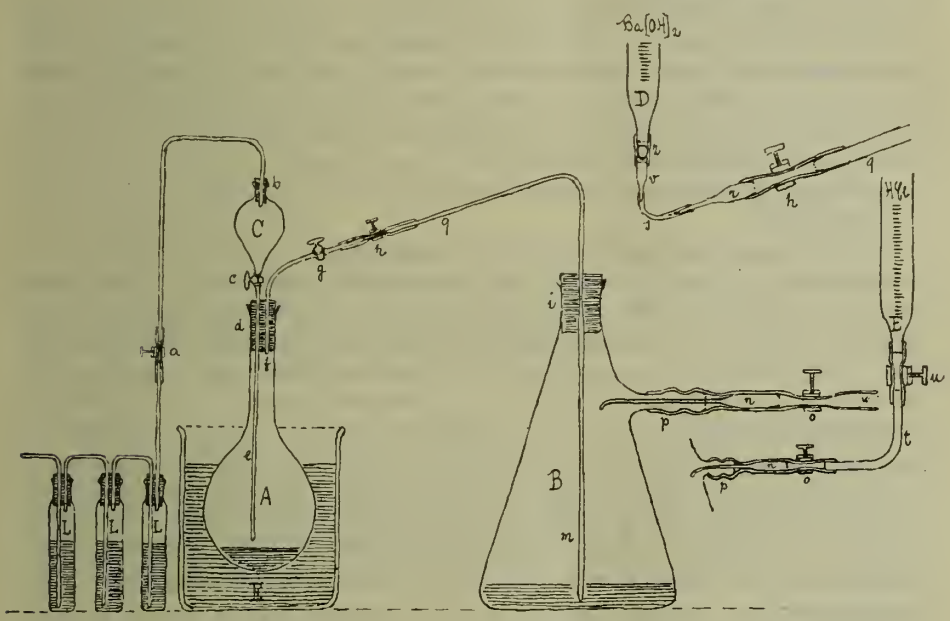
L'apparecchio, disegnato nella figura, è costituito da un pallone di estrazione *A*, della capacità di circa 250 cmc., di vetro di Jena a pareti piuttosto spesse. Esso è chiuso da un tappo di gomma *d* a due fori: per uno passa il tubo terminale *e* di un comune imbuto a separazione *C*, provvisto di rubinetto *c*; per l'altro passa il tubo *f* piegato ad angolo ottuso e provvisto di rubinetto *g*. Il tubo *e* scende fino a 3-4 cm. dal fondo del pallone; il tubo *f* si arresta immediatamente al disotto del tappo. L'imbuto *c* è chiuso in alto da un tappo di gomma *b*, attraverso il quale passa un tubo di vetro che stabilisce una comunicazione con una serie di 3 bottiglie di lavaggio a soda (L, L, L): tale comunicazione può essere interrotta mediante la pinza di Hoffmann *a*. L'altra parte dell'apparecchio è costituita da una comune bevuta a filtrazione *B*, della capacità di circa un litro. La bevuta è chiusa da un tappo di gomma *i*, attraversato da un lungo tubo di vetro piegato ad angolo acuto, la cui estremità inferiore *m* tocca quasi il fondo della bevuta, mentre l'altra estremità *q*, mediante tubo di gomma e pinza di Hoffmann *h*, è connessa col tubo *f* del pallone di estrazione. Il tubo laterale *p* della bevuta è rivestito da un tubo di gomma, nel quale è stato preventivamente introdotto un tubicino di vetro *n* assottigliato ad una estremità, la quale, lievemente ripiegata ad uncino, arriva fin nell'interno della bevuta, di modo che un liquido introdotto nel tubo di gomma possa cadere goccia a goccia nella bevuta stessa, senza bagnare menomamente il tubo *p*. Il tubo di gomma porta la pinza *O*.

A) *Lavaggio ed estrazione dei recipienti* — I recipienti *A*, *B* e *C* vengono puliti e lavati scrupolosamente con acqua distillata bollita; e dopo aver introdotto nella bevuta *B* alcune gocce di fenolftaleina, si ricompone l'apparecchio, badando a che tanto i tappi quanto le connessioni con i tubi di gomma siano a perfetta tenuta.

Aperti tutti i rubinetti e le pinze, e chiusa soltanto la pinza *a*, con una pompa ad acqua, applicata all'estremità *w*, si estrae l'aria dai recipienti fino ad $^1/_{50}$ di atmosfera, leggendo tale valore su un comune manometro intercalato fra la pompa e *w*. Fatta l'estrazione, e chiusa la pinza *o*, si apre gradatamente la pinza *a*, in modo che si stabilisca una assai lenta corrente di aria priva di CO_2. Quando tutto il sistema è giunto alla pressione atmosferica, si chiude il rubinetto *c*, si apre la pinza *o*, e si estrae di nuovo sino a $^1/_{50}$ di atmosfera.

B) *Riempimento della bevuta B.* — Chiusi il rubinetto *g* e la pinza *h*, si stacca la bevuta dalla connessione col pallone; si riempie con acqua bollita l'estremità libera del tubo di gomma *h*, alla quale si adatta un tubo di vetro *r* affilato ad un'estremità, che si continua con un sottile tubo di gomma *s*, di circa 1 mm. di diametro. Tubo di vetro e tubo di gomma sono stati preventivamente riempiti con acqua bollita, e la connessione

col tubo *h* vien fatta in modo che nessuna bollicina di aria penetri nel sistema. Si adatta ora l'estremità libera del tubo di gomma *s* alla estremità affilata *v* di una buretta automatica *D* ripiena di barite. Se tutte le connessioni son fatte bene, aprendo la buretta alla sua estremità inferiore (premendo sulla pallina di vetro *z*), finchè la pinza *h* resta chiusa, il livello del liquido della buretta deve restare immobile. Assicuratisi di ciò, si porta allo zero il liquido della buretta: e tenendo *sempre* premuta la pallina *z*, aprendo cautamente la pinza *h*, si lascia entrare nella bevuta la voluta quantità di barite ; dopo di che, chiusa la pinza *h*, e interrotta cautamente la connessione fra la buretta e il tubicino di gomma *s*, si innesta quest'ultimo all'estremità del sifone dell'acqua bollita, e, manovrando



la pinza *h*, si fa entrare nella bevuta una discreta quantità (25-50 cmc.) di acqua, in modo da trascinare nella bevuta ogni traccia di barite rimasta nel tubo di gomma. È opportuno di adoperare soluzioni di barite molto diluite (da $^1/_{20}$ a $^1/_{100}$ n.): dato il metodo di riempimento della bevuta, si può infatti, occorrendo, introdurre nella bevuta stessa quantità notevoli di soluzione senza pericolo che questa si alteri. Ad ogni modo, è sempre utile, completato il riempimento, assicurarsi che la barite nella bevuta sia perfettamente limpida. Si stabilisce adesso la connessione col pallone d'estrazione, e si apre cautamente la pinza *h*, in modo che quella piccolissima quantità di aria compresa fra essa pinza e il rubinetto *g*, penetri dolcemente nella bevuta. Ciò fatto, si riunisce *w* colla pompa ad acqua, e aprendo la pinza *o*, ci si assicura che la pressione nella bevuta sia rimasta presso che immutata. Si riporta, comunque, a $^1/_{50}$ di atmosfera, e si apre il rubinetto *g*: anche in questo caso, se le tenute sono perfette, la pressione deve restare immutata.

C) *Estrazione dell'acido carbonico.* — Se la sostanza da analizzare è solida (ad es. $CaCO_3$) essa può essere introdotta nel pallone *A* all'inizio delle operazioni. Se invece si deve estrarre una soluzione (e questo è stato il caso per i nostri esperimenti), si toglie dallo imbuto a separazione il tappo *b*, si versa nell'imbuto la soluzione in esame, e, aprendo cautamente il rubinetto *c*, la si fa scendere nel pallone sottostante, avendo cura di chiudere il rubinetto *c* quando l'ultima goccia di liquido si trova nel foro del rubinetto stesso

Si lava l'imbuto *C* una o due volte con piccole quantità di acqua bollita, facendo ogni volta scendere l'acqua di lavaggio con le stesse precauzioni indicate per la soluzione [1]; e, dopo averlo riempito con soluzione 0,1 n. di HCl [2], lo si tappa. Aprendo il rubinetto *c*, l'acido scorre nel pallone, e nell'imbuto penetra aria pura che ha attraversato le bocce di lavaggio *L*. È bene di richiudere il rubinetto *c* quando ancora 4 o 5 cmc di HCl restano nell'imbuto. Si versa ora nel recipiente di ferro smaltato, *F*, acqua calda (50-60° C): si ha subito una vivace ebullizione del liquido, la quale, mediante successive aggiunte di acqua calda, vien mantenuta per 15 o 20′. (Esperienze particolari ci hanno infatti dimostrato che, dopo 5′, già la massima parte di CO_2 è stata estratta, e che dopo 10′ l'estrazione si può dire completa).

D) Lavaggio terminale del pallone d'estrazione. — Completata l'estrazione, si apre cautamente il rubinetto *c*: si stabilisce in tal modo una corrente di aria priva di CO_2 che trasporta nella bevuta tutte le eventuali tracce di CO_2 rimaste nel pallone di estrazione e nel tubo *f*. Tale lavaggio dovrà durare circa 5′. Esperienze speciali, fatte estraendo con bevute nuove palloni già estratti, dimostrano che nel pallone di estrazione non rimane nessuna traccia di acido carbonico.

Terminato il lavaggio, si toglie la connessione della bevuta col pallone, previa chiusura della pinza *h*.

E) *Titolazione dell'eccesso di barite nella bevuta.* — È necessario che la bevuta resti in riposo per circa 12 ore, e ciò per varie ragioni. Innanzi tutto, perchè, contro quello che sarebbe da aspettarsi, l'acido carbonico non si combina con la barite se non con una certa lentezza: infatti, in esperienze fatte al riguardo, intercalando varie bevute l'una dietro l'altra, abbiamo visto ad es. che la 1ª bevuta non trattiene che il 53,3 °/₀ dell'acido carbonico totale, la seconda il 24,7 °/₀, e il rimanente (ossia il 22 °/₀) si raccoglie nelle bevute successive. Per favorire la combinazione dell'acido carbonico colla barite è opportuno l'agitare di tanto in tanto la bevuta messa a riposare. Oltre a ciò, è necessario che il precipitato di carbonato di bario, che forma in un primo tempo quasi una pseudo-soluzione, e che in un secondo tempo si presenta amorfo, diventi cristallino, depositandosi al fondo della bevuta, e lasciando perfettamente limpido il liquido soprastante. Pare infatti accertato che l'acido cloridrico attacchi più facilmente il carbonato amorfo che non il cristallizzato.

Dopo il riposo di 12 ore circa, allorchè cioè si è sicuri che tutto l'acido carbonico è combinato alla barite, si connette il tubo *h* della bevuta con l'estremità del sifone di una boccia contenente soluzione al 10 °/₀ di $BaCl_2$ perfettamente neutra e priva di CO_2; e manovrando la pinza *h*, si fa penetrare nella bevuta tanta soluzione finchè il volume del liquido nella bevuta aumenti di una metà, così che il $BaCl_2$ viene a trovarsi nel liquido alla concentrazione di circa il 3 °/₀ [3]. Si applica ora in *w* la pompa ad acqua, e si estrae aria dalla bevuta fino a $^1/_2$ atmosfera; e, dopo avere con ripetute scosse scacciato ogni eventuale residuo di $BaCl_2$ nel tubo di gomma libero di là dalla pinza *h*, aprendo cau-

[1] Nel caso, le quantità di CO_2 da estrarre siano straordinariamente tenui, è bene di tralasciare i lavaggi, coi quali si potrebbe apportare una quantità di CO_2 maggiore di quella contenuta nei residui della soluzione rimasti aderenti alle pareti dell'imbuto.

[2] È indispensabile di notare come sia erronea l'opinione che l'HCl debba in ogni caso esser privo di CO^2: giacchè fino a quando non abbiamo preparato l'HCl con le cautele necessarie per averlo libero da CO_2, dovevamo lamentare errori piuttosto notevoli, dovuti a tale inconveniente.

[3] Il $BaCl_2$ penetra nella bevuta perchè in questa vige una debole pressione negativa, dipendente sia dal fatto che, durante il riposo, quella parte del gas contenuto nella bevuta che è costituita da CO_2 è stata assorbita dalla barite, sia perchè la temperatura della bevuta è discesa da 25-35° C., quale è sempre verso la fine dell'estrazione, a quella dell'ambiente.

tamente quest'ultima, si porta la colonna liquida nel tnbo *m* a livello del liquido della bevuta.

Resta ora da titolare l'eccesso di barite non combinata con CO_2. Per ciò si unisce l'estremità *w* del tubo di gomma della bevuta con il tubo di vetro *t*, piegato ad angolo retto, di una buretta automatica *E* ad HCl $^1/_{25}$ - $^1/_{100}$ n. Si apre la pinza *u* della buretta e, osservando il livello dell'HCl, ci si assicura che tutte le connessioni tengono perfettamente. Dopo di che, tenendo la bevuta inclinata in modo che il tubo *n* venga ad assumere una direzione assai prossima alla verticale, si apre cautamente la pinza *o*, sorvegliando contemporaneamente la discesa del liquido nella buretta *E*; il liquido scende dapprima piuttosto rapidamente: ma allorquando esso è giunto alla pinza *o*, si arresta di colpo, e occorre aprire ancora un poco questa pinza perchè il liquido ricominci a discendere lentissimamente. Lo si lascia discendere così fino a che esso riempie tutto il tubo *n*; si chiude allora la pinza *o*. Si rimette ora la bevuta nella sua posizione normale, si porta a zero il liquido nella buretta, e, aprendo di nuovo la pinza *o*, si fa cascare a goccia a goccia l'HCl nella bevuta, agitando ad ogni goccia, fino a completa scolorazione della fenolftaleina. Si rinchiude allora la pinza *o* e si rilegge il livello del liquido nella buretta. La titolazione eseguita in questo modo richiede parecchio tempo (da 10 a 20′); ma essa è, in compenso, molto esatta.

In quanto al tempo, esso non intacca il rigore del dosamento come nelle ordinarie titolazioni fatte in contatto dell'aria. Pare inoltre assai vantaggioso, per una esecuzione rigorosa del metodo di Winkler, che non si formino, per cattiva diffusione, piccole zone di acido cloridrico, nelle quali un po' del precipitato potrebbe venire disciolto: agitando ad ogni goccia, viene evitato qualsiasi pericolo di tal genere.

Abbiamo infine cercato di definire gli errori proprî del metodo così trasformato. In una prima serie di ricerche, già innanzi ricordate, ci siamo preoccupati della possibilità che l'acido carbonico non venisse estratto in modo completo. Ma esperienze, fatte estraendo nello stesso pallone liquidi già estratti, non lasciano alcun dubbio che l'*acido carbonico viene estratto completamente*. In una seconda serie di ricerche abbiamo cercato di determinare a quanto ammonti l'acido carbonico acquistato per impurità dei liquidi di lavaggio e per l'inevitabile apertura dell'imbuto a separazione, apertura che i liquidi da esaminare e quelli di lavaggio porta a contatto, sia pure per brevissimo tempo, con l'aria ambiente. Da un notevole numero di esperienze fatte al riguardo estraendo soltanto l'acqua di lavaggio e l'HCl, si desume che tale acquisto è poco variabile, ed è sempre compreso fra $0{,}0_5 25$ e $0{,}0_5 50$ mol. CO_2 (corrispondenti a 0,5 - 1,00 cmc di HCl $^n/100$). Tuttavia, in esperienze, in cui importa determinare esattamente quantità assai piccole di CO_2, è opportuno il determinare tale acquisto per un'intera serie di ricerche, rimanendo esso per una stessa serie, quando i liquidi di lavaggio e la soluzione $0{,}1_n$ di HCl restano immutati, sensibilmente costante.

Per esperienze accurate occorre inoltre che il titolo della barite sia determinato per ogni serie di ricerche. Si riempie perciò una bevuta nello stesso modo col quale si riempiono le bevute destinate a raccogliere l'acido carbonico; e, previa aggiunta del $BaCl_2$, si titola nel modo innanzi descritto, fuori del contatto dell'aria. È notevole che il titolo della barite ricavato in

questo modo risulta costantemente un po' inferiore a quello ricavato titolando all'aria libera l'acido cloridrico contro la barite di circa $0{,}0_5 4$ gr. eq. $Ba(OH)_2$ in cifra assoluta. Tale differenza resta immodificata aggiungendo all'acido cloridrico, prima della titolazione, $BaCl_2$. La causa di tale divario va perciò ricercata, con ogni probabilità, nelle inevitabili impurità dell'acqua di lavaggio, dell'aria residua nella bevuta ecc.

In una serie di ricerche, infine, abbiamo determinato l'errore proprio del metodo, adottando le norme sopra esposte circa l'acquisto di CO_2 per le manovre di versamento del liquido da esaminare e dei liquidi di lavaggio, e circa la titolazione della barite.

In questa serie di ricerche, l'acquisto fu di $0{,}0_5 5$ mol. CO_2, ed il titolo della barite fu trovato essere 0,04055 n. In quattro esperienze furono estratti 1, 2, 5 e 10 cmc. di una soluzione 0,115 n. di Na_2CO_3, ed i risultati furono i seguenti:

Sol. 0,115 n Na_2CO_3 estratti cmc.	$Ba(OH)_2$ 0,04055 n nella bevuta cmc.	HCl 0,025 n per dosare l'eccesso di $Ba(OH)_2$ cmc.	CO_2 estratto mol	CO_2 estratto corretto dell'acquisto mol	CO_2 calcolato mol	Differenza assoluta mol	Differenza percentuale
1	10	11,25	$0{,}0_4621$	$0{,}0_4571$	$0{,}0_4575$	$-0{,}0_6 4$	0,7
2	10	6,55	$0{,}0_3 1208$	$0{,}0_3 1158$	$0{,}0_3 1150$	$+0{,}0_6 8$	0,7
5	15	0,97	$0{,}0_3 2920$	$0{,}0_3 2870$	$0{,}0_3 2875$	$-0{,}0_6 5$	0,2
10	30	2,15	$0{,}0_3 5813$	$0{,}0_3 5763$	$0{,}0_3 5750$	$+0{,}0_5 13$	0,2

Come si vede, le differenze fra quantità trovata e quantità calcolata di CO_2 sono tali che, avuto riguardo alla quantità minima di CO_2 determinata, permettono di affermare che il metodo di cui ci siamo occupati è assolutamente preciso, e degno della massima fiducia.

Storia della Matematica. — *Sull'Ἔφοδος di Archimede*. Nota del prof. G. Vacca, presentata dal Socio V. Volterra.

1. Nella introduzione al suo scritto sul *Metodo*, Archimede [1] rileva l'importanza della nuova via, non solo per i risultati da lui scoperti, ma anche per quelli che i matematici futuri avrebbero un giorno ritrovati.

Gli storici della matematica hanno ben posto in luce da questo punto di vista l'opera di Archimede, dimostrando quanto sarebbe stato più semplice il còmpito di Keplero, di Cavalieri, e degli altri scopritori del calcolo infinitesimale se avessero potuto aver conoscenza dell'opera del geometra Siracusano.

Io desidero in questa breve Nota richiamare l'attenzione sui teoremi nuovi che propriamente si prefigge di dimostrare Archimede in questo scritto, cioè

[1] Archimedis, *Opera omnia*, ed. I. L. Heiberg, II edit., vol. II, Lipsia, Teubner, 1913, p. 426-428.